

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-236811

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int. Cl. G02F 1/1343

(21)Application number : 08-317135 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1996 (72)Inventor : MIYAZAKI MASAMI  
SATO KAZUO  
TAKAGI SATORU  
KAWAMURA ARINORI

(30)Priority

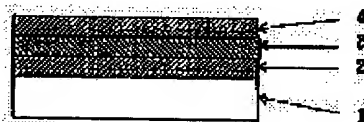
Priority number : 07351929 Priority date : 27.12.1995 Priority country : JP

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY  
AND FORMING METHOD FOR TRANSPARENT ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transparent conductive substrate for a LCD having low specific resistance, excellent durability and excellent micro fabrication performance for electrodes by alternately depositing films essentially comprising ZnO and films essentially comprising Ag to form layers of an odd number as a transparent conductive film so that outermost layer is a film essentially comprising ZnO.

SOLUTION: Films are alternately deposited to form  $(2n+1)$  layers, wherein  $n \geq 1$ , in such a manner that a film 2 essentially comprising ZnO is formed as the first layer from the substrate 1, a film 3 essentially comprising Ag is formed as the second layer and then a ZnO film 4 as the third layer. As for the film essentially comprising ZnO, a ZnO film containing Ga is preferable. As for the film essentially comprising Ag, an Ag film containing Pd or Au is preferable. The ZnO film is easily crystallized, and when the ZnO film is formed as the base film for an Ag layer, the ZnO film not only promotes crystallization of the Ag layer and prevents aggregation of Ag but improves the adhesion strength on the interface between the ZnO film and the Ag film. Thereby, moisture resistance and patterning characteristics with an acid soln. are significantly improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] In the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays by which the transparent electric conduction cascade screen was formed on the base a transparent electric conduction cascade screen The transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays characterized by being the film which makes ZnO a principal component at the 1st layer, the film which makes Ag a principal component at the 2nd layer, the film which makes ZnO a principal component at the 3rd layer, and the cascade screen by which the laminating was carried out alternately with \*\*\*\* profit to order to the layer (however  $(2n+1)$ ,  $n \geq 1$ ) from a base side.

[Claim 2] The transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of the claim 1 whose film which makes ZnO a principal component is a ZnO film containing Ga.

[Claim 3] The transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of the claim 2 whose content rate of Ga in the ZnO film containing Ga is one to 15 atom % to total with Zn and Ga.

[Claim 4] The transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of the claims 1, 2, or 3 in which the film which makes Ag a principal

component contains Pd and/or Au.

[Claim 5] The transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of the claim 4 Pd in the film which makes Ag a principal component, and/or whose content rate of Au are 0.1 to 5.0 atom %s to total with Ag.

[Claim 6] The transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of the claims 1, 2, 3, 4, or 5 to which it is placed between at least one interfaces of the interface of the film which makes a principal component ZnO in a transparent electric conduction cascade screen, and the film which makes Ag a principal component by Pd layer with a thickness of 0.1-1nm and/or Au layer.

[Claim 7] The transparent-electrode formation method of the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays characterized by \*\*\*\*\*ing and carrying out patterning of the transparent electric conduction cascade screen using the acid solution of 0.01 to 0.5 convention in the transparent-electrode formation method of the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of claims 1, 2, 3, 4, 5, or 6.

[Claim 8] The transparent-electrode formation method of the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of a claim 7 using the acid solution which makes a ferric chloride a principal component as acid

solution.

[Claim 9] The transparent-electrode formation method of the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of a claim 8 using the acid solution which contains the first iron ion as acid solution which makes a ferric chloride a principal component.

[Claim 10] The transparent-electrode formation method of the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of a claim 9 using the acid solution whose mole ratios to the ferric ion of the first iron ion are 0.1-2.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the transparent-electrode formation method of the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays (it is called Following LCD), and this substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Now, the ITO film is widely used as an electrode for LCD. Especially, in the STN type color LCD, with the highly-minute-izing and big-screen-izing, the line breadth of the transparent electrode for a liquid crystal drive is also thinner, and the thing of a long configuration is needed.

[0003] For this reason, the transparent electric conduction film of very low

resistance below 3ohms of sheet resistance and \*\* is needed. In order to attain this sheet resistance, it is necessary to achieve thick-film-izing (300nm or more) of a transparent electric conduction film, or low specific resistance-ization (below 100micro ohm-cm).

[0004] However, since problems, like the level difference by the existence of that the membrane formation cost of 1 transparent electric conduction film increases, that the difficulty of 2 electrode patterning increases, and 3 transparent electric conduction pole becomes large, and orientation control of liquid crystal becomes difficult arise, thick-film-ization has a limitation.

[0005] On the other hand, although how to form the ITO film itself into low specific resistance is also examined, the method of being stabilized and producing the low resistance ITO film below 100micro ohm-cm is not established yet.

[0006] On the other hand, as a method of obtaining easily the low resistance transparent electric conduction film below 100micro ohm-cm, composition called ITO/Ag/ITO whose Ag layer was pinched in the ITO layer is known. However, although this composition is also low specific resistance, the processability -- also in the case of electrode processing by that endurance is so inadequate that the white fault considered to be film ablation by indoor

neglect is produced and etching using acid solution, side etching advances and ablation is looked at by the pattern edge section -- is insufficient.

[0007] For this reason, the substrate of ITO/Ag/ITO composition is not put in practical use as a transparent electric conduction substrate for LCD until now, while low resistance has the advantage acquired easily.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is low specific resistance and aims at offer of the transparent-electrode formation method of the transparent electric conduction substrate for LCD, and this substrate which was excellent in endurance and was excellent in detailed electrode processability ability.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays in which, as for this invention, the transparent electric conduction cascade screen was formed on the base a transparent electric conduction cascade screen The transparent electric conduction substrate for LCD characterized by being the film which makes ZnO a principal component at the 1st layer, the film which makes Ag a principal component at the 2nd layer, the film which makes ZnO a principal component at the 3rd layer, and the cascade screen by which the laminating

was carried out alternately with \*\*\*\* profit to order to the layer (however  $(2n+1)$ ,  $n \geq 1$ ) from a base side is offered.

[0010] The laminating of the film which makes ZnO a principal component, and the film which makes Ag a principal component is carried out to order by turns, it becomes odd layers, such as three layers, five layers, and seven etc. layers, in total, and a transparent electric conduction cascade screen turns into a film with which an outside makes ZnO a principal component from a base most.

[0011]

[Embodiments of the Invention] The cross section of the example of representation of the three-layer system transparent electric conduction substrate of this invention is shown in drawing 1, and the cross section of the example of representation of the five-layer system transparent electric conduction substrate of this invention is shown in drawing 2. The film with which 1 makes ZnO as a base and 2, 4, and 6 make it a principal component, and the film with which 3 and 5 make Ag a principal component are shown.

[0012] It is equivalent to drawing 1 and the base 1 of 2, and the substrate for colors LCD is shown in drawing 3. As for the light-filter layer from which 7 becomes a color pixel, and 8, a transparent resin protective layer and 9 are non-in-a-plane mesenteriolum layers. On this non-in-a-plane mesenteriolum

layer 9, the laminating of the film which makes ZnO a principal component, and the film which makes Ag a principal component is carried out to order by turns, and a transparent electric conduction cascade screen is formed.

[0013] As a base 1 in this invention, can also use a glass plate, and the film and board made of a resin, and also To the base and the pan in which the light-filter layer 7 used as a color pixel was formed on this base You may use the base which carried out the laminating of the non-in-a-plane mesenteriolum layers 9, such as a silica for raising the adhesion of the transparent resin layer 8 and these resin layer for protecting and smoothing a light-filter layer on this light-filter layer, and a transparent electric conduction film, and SiNx, one by one.

[0014] As a film which makes ZnO a principal component, the ZnO film (henceforth a GZO film) containing Ga is desirable. The reason is that what added Ga shows the best conductivity and a visible light transmittance although conductivity is shown when trivalent dopants, such as aluminum, are added to ZnO which is an insulator. Moreover, it is because Zn metal can be used as a target, and DC sputtering from a ZnO target becomes possible and the margin of the membrane formation condition also becomes very large by adding Ga, while there is a difficulty that the margin of membrane formation conditions is narrow,

when high DC sputtering of mass-production nature is assumed as a forming-membranes method.

[0015] As for especially the content rate of Ga in a GZO film, it is desirable that Ga is one to 15 atom % to total with Zn and Ga. At less than 1%, membrane formation speed becomes slow, and since a visible light transmittance becomes low by \*\* 15%, the amount of dopes is not desirable. Moreover, the thickness of a GZO film has the viewpoint of a color tone and a visible light transmittance to desirable 10-200nm.

[0016] Ag film (henceforth an Ag-Au film) which contains Ag film (henceforth a Ag-Pd film) containing Pd or Au as a film which makes Ag a principal component is desirable. The isoagglutination of Ag is prevented and high Ag film of endurance is obtained by addition of Pd or Au. Ag film containing Pd and Au can also be used preferably.

[0017] In this case, the film from which Pd concentration is changing continuously is sufficient as the film with which Pd exists uniformly in Ag like (1) alloy film (henceforth a PdAg alloy film) in a Ag-Pd film, or (2) Pd like (3) inclination material films also in the film which exists locally.

[0018] The same may be said of the case of an Ag-Au film, and the film from which Au concentration is changing continuously is sufficient also as the film with which Au exists uniformly in Ag like

(1) alloy film (henceforth an AuAg alloy film), or the film with which (2) Au exists locally like (3) inclination material films. [0019] The thickness of a Ag-Pd film and an Ag-Au film has desirable 3-20nm at any case. Since sheet resistance becomes high in less than 3nm and decline in a visible light transmittance is brought about in 20nm \*\*, it is not desirable. [0020] 0.1 - 5.0 atom % of Pd is [ the content rate of Pd in the PdAg alloy film (1) mentioned above ] desirable to total with Ag and Pd. It is not desirable in order for endurance to become inadequate under by 0.1 atom % and to bring about the decline in a visible light transmittance, and high specific resistance-ization in an excess of 5.0 atom %. The same is said of the content rate of Au in an AuAg alloy film. [0021] As an example of the film (2) with which Pd exists locally, making Pd layer with a thickness of 0.1-1nm placed between at least one interfaces of the interface of the film which makes a principal component ZnO in a transparent electric conduction cascade screen, and the film which makes Ag a principal component is mentioned. [0022] The effect which adds the aforementioned Pd because 0.1-1nm Pd layer intervenes, and the same effect are acquired. It is not desirable in order for Pd layer thickness to become insufficient [ less than 0.1nm / endurance ] and for a visible light transmittance to fall in 1nm

\*\*. In addition, it is desirable to set to 3-20nm sum total thickness of the film and Pd layer which make Ag a principal component in this case.

[0023] As concrete laminating composition, a base / GZO film / Ag/Pd/GZO film, b base / GZO film / Pd/Ag/GZO film, c base / GZO film / Pd/Ag/Pd/GZO film, etc. are mentioned. The same is said of the film with which Au exists locally.

[0024] As an inclination material film (3), the Ag-Pd film containing Pd rich layer is mentioned to a front face. As a Pd rich layer, a layer [ as / whose Pd is more than 50 atom % ] is mentioned to total with Ag and Pd. Pd rich layer thickness becomes insufficient [ 0.1nm / endurance ], and in 3nm \*\*, since it is in the inclination for a visible light transmittance to fall, the thickness of 0.1-3nm is suitable for it. The same is said of the Ag-Au film containing Au rich layer.

[0025] By choosing each layer thickness which constitutes the transparent electric conduction cascade screen in this invention within the limits of the above-mentioned, adjustment of the permeability by the optical interference effect and a color tone and adjustment of sheet resistance can be performed.

[0026] Moreover, although it shows low sheet resistance, a high visible light transmittance, and high endurance, the transparent electric conduction cascade screen in this invention may give

100-300-degree C heat-treatment after membrane formation in order to raise a property further.

[0027] The transparent-electrode formation method of the transparent electric conduction substrate for LCD characterized by this invention \*\*\*\*\*ing and carrying out patterning of the transparent electric conduction cascade screen again using the acid solution of 0.01 to 0.5 convention in the transparent-electrode formation method of the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of having the aforementioned transparent electric conduction cascade screen is offered.

[0028] After forming a desired resist pattern by the photolithography method on a transparent electric conduction cascade screen on the occasion of patterning, etching and patterning are performed using the acid solution of 0.01 to 0.5 convention.

[0029] At this time, in the acid solution of under the centinormal, etching will hardly progress, but side etching will advance in the acid solution of 0.5 \*\*\*\*\*. Since it says especially that a quick etch rate and side etching are small as compared with other acid solution, it is desirable to use the acidic solution which makes a ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) a principal component as this etching reagent.

[0030]  $\text{FeCl}_3$  It is desirable that it is the

acid solution containing the first iron ion as acid solution made into a principal component. For example,  $\text{FeCl}_2$  The first iron ion can be made to contain by addition.  $\text{FeCl}_2$  By adding and controlling the oxidation reduction potential of an etching reagent, the margin of etching terminal point time spreads and electrode width of face can be formed with a sufficient precision.

[0031] As for the mole ratio to the ferric ion of the first iron ion, it is desirable that it is 0.1-2. The aforementioned effect is not acquired, by 2 \*\*, etching advance is checked and the electrode as a design size is not obtained less than 0.1.

[0032]

[Function] When it is easy to crystallize a ZnO film to the conventional ITO film taking amorphous structure under a low-temperature membrane formation condition 150 degrees C or less, as for this invention and becomes the ground film of the above-mentioned Ag layer, it has operation that urge crystallization of Ag layer, and the adhesion force of a ZnO film and Ag film interface improves it not only prevents the isoagglutination of Ag, but, consequently moisture resistance and the patterning property by acid solution improve remarkably.

[0033]

[Example]

[Example 1] On the soda lime glass plate, the acrylic resin layer protective layer 8 for the light-filter layer 7 and smoothing



of a light filter was formed beforehand, and the substrate 1 which formed 10nm of silica films by the RF-sputtering method on it was prepared further.

[0034] Next, by the DC-sputtering method, under Ar gas and the atmosphere of 3mTorr, the laminating of the GZO film of 16nm of thickness, a 11nm PdAg alloy film, and the 38nm GZO film was carried out one by one, and the transparent electric conduction cascade screen was formed.

[0035] At this time, the PdAg alloy target which 1 atom % Contains Pd to total with Ag and Pd was used for formation of a PdAg alloy film using the ZnO sintered-compact target which 5 atom % Contains Ga in formation of a GZO film to total with Zn and Ga. Moreover, for the sputtering power flux density at the time of GZO film membrane formation, 5.7 W/cm<sup>2</sup> and a PdAg film are 0.57 W/cm<sup>2</sup>. It carried out. In addition, substrate heating was not performed at the time of membrane formation.

[0036] The sheet resistance of the obtained transparent electric conduction cascade screen and a visible light transmittance are shown in Table 1.

Moreover, when the moisture-proof test left for one week in 40 degrees C and the atmosphere of 90% of relative humidity was carried out, the white fault with a diameter of 0.5mm or more etc. was not observed, but showed the good result.

[0037] [Example 2] It carried out like

Example 1 except having changed the transparent electric conduction cascade screen of Example 1 as follows. As for a transparent electric conduction cascade screen, it comes to carry out the laminating of the GZO film of 40nm of thickness, a 10nm PdAg alloy film, a 85nm GZO film, a 10nm PdAg alloy film, and the 40nm GZO film one by one. The target and sputtering power flux density which were used, and atmosphere are the same as Example 1. In addition, substrate heating was not performed at the time of membrane formation.

[0038] The sheet resistance of the obtained transparent electric conduction cascade screen and a visible light transmittance are shown in Table 1. Moreover, when the same moisture-proof test as Example 1 was carried out, the white fault with a diameter of 0.5mm or more etc. was not observed, but showed the good result.

[0039] [Example 3] It carried out like Example 1 except having changed the transparent electric conduction cascade screen of Example 1 as follows. As for a transparent electric conduction cascade screen, it comes to carry out the laminating of the GZO film of 16nm of thickness, a 11nm PdAg alloy film, and the 38nm GZO film one by one. The target and sputtering power flux density which were used, and atmosphere are the same as Example 1. In addition, at the time of membrane formation, substrate

heating was not performed but performed 250 degrees C and heat-treatment for 20 minutes after membrane formation.

[0040] The sheet resistance of the obtained transparent electric conduction cascade screen and a visible light transmittance are shown in Table 1.

Moreover, when the same moisture-proof test as Example 1 was carried out, the white fault with a diameter of 0.1mm or more etc. was not observed, but showed the good result.

[0041] [Example 4] It carried out like Example 1 except having changed the transparent electric conduction cascade screen of Example 1 as follows. As for a transparent electric conduction cascade screen, it comes to carry out the laminating of the GZO film of 40nm of thickness, a 10nm PdAg alloy film, a 85nm GZO film, a 10nm PdAg alloy film, and the 40nm GZO film one by one. The target and sputtering power flux density which were used, and atmosphere are the same as Example 1. In addition, at the time of membrane formation, substrate heating was not performed but performed 250 degrees C and heat-treatment for 20 minutes after membrane formation.

[0042] The sheet resistance of the obtained transparent electric conduction cascade screen and a visible light transmittance are shown in Table 1. Moreover, when the same moisture-proof test as Example 1 was carried out, the white fault with a diameter of 0.1mm or

more etc. was not observed, but showed the good result.

[0043] [Example 5] It carried out like Example 1 except having changed the transparent electric conduction cascade screen of Example 1 as follows. As for a transparent electric conduction cascade screen, it comes to carry out the laminating of the GZO film of 16nm of thickness, 11nm Ag film, 0.3nm Pd film, and the 38nm GZO film one by one. About the GZO film, the same target as Example 1 and sputtering power flux density were used. Using Ag target and Pd target for formation of Ag film and Pd film, respectively, for Ag film, 0.57 W/cm<sup>2</sup> and Pd film are [ sputtering power flux density ] 0.28 W/cm<sup>2</sup>. It carried out. Atmosphere is the same as Example 1. In addition, at the time of membrane formation, substrate heating was not performed but performed 250 degrees C and heat-treatment for 20 minutes after membrane formation.

[0044] The sheet resistance of the obtained transparent electric conduction cascade screen and a visible light transmittance are shown in Table 1. Moreover, when the same moisture-proof test as Example 1 was carried out, the white fault with a diameter of 0.1mm or more etc. was not observed, but showed the good result.

[0045] [Example 6] It carried out like Example 1 except having changed the transparent electric conduction cascade

screen of Example 1 as follows. As for a transparent electric conduction cascade screen, it comes to carry out the laminating of the GZO film of 16nm of thickness, 11nm Ag film, and the 38nm GZO film one by one. About the GZO film, the same target as Example 5 and sputtering power flux density were used [ film / Ag ] using the same target as Example 1, and sputtering power flux density. Atmosphere is the same as Example 1. In addition, at the time of membrane formation, substrate heating was not performed but performed 250 degrees C and heat-treatment for 20 minutes after membrane formation.

[0046] The sheet resistance of the obtained transparent electric conduction cascade screen and a visible light transmittance are shown in Table 1.

Moreover, although the white fault with a diameter of about 0.5mm was seen in part when the same moisture-proof test as Example 1 was carried out, moisture resistance was good in general.

[0047] [Example 7] It carried out like Example 1 except having changed the transparent electric conduction cascade screen of Example 1 as follows. As for a transparent electric conduction cascade screen, it comes to carry out the laminating of the GZO film of 16nm of thickness, a 11nm AuAg alloy film, and the 38nm GZO film one by one. Using the AuAg alloy target which 1 atom % Contains Au in formation of an AuAg

alloy film to total of Ag and Au using the same target as Example 1, and sputtering power flux density about a GZO film, sputtering power flux density is 0.57 W/cm<sup>2</sup>. It carried out. Atmosphere is the same as Example 1. In addition, at the time of membrane formation, substrate heating was not performed but performed 250 degrees C and heat-treatment for 20 minutes after membrane formation.

[0048] The sheet resistance of the obtained transparent electric conduction cascade screen and a visible light transmittance are shown in Table 1.

Moreover, when the same moisture-proof test as Example 1 was carried out, the white fault with a diameter of 0.1mm or more etc. was not observed, but showed the good result.

[0049] It carried out like Example 1 except having changed the transparent electric conduction cascade screen of the example 1 of [Example 8 (example of comparison)] as follows. As for a transparent electric conduction cascade screen, it comes to carry out the laminating of the ITO film of 16nm of thickness, a 11nm PdAg alloy film, and the 38nm ITO film one by one. The indium oxide sintered-compact target which 10 atom % Contains Sn to total with In and Sn is used for formation of an ITO film, and sputtering power flux density is 5.7 W/cm<sup>2</sup>. By Ar gas which contained oxygen 3%, membranes were

formed under the atmosphere of 3mTorr. The same target as Example 1, sputtering power flux density, and atmosphere were used for formation of a PdAg film. In addition, at the time of membrane formation, substrate heating was not performed but performed 250 degrees C and heat-treatment for 20 minutes after membrane formation.

[0050] The sheet resistance of the obtained transparent electric conduction cascade screen and a visible light transmittance are shown in Table 1. Moreover, when the same moisture-proof test as Example 1 was carried out, many white faults with a diameter of 1mm or more occurred, and moisture resistance was poor.

[0051] It carried out like Example 8 except having changed the transparent electric conduction cascade screen of the example 8 of [Example 9 (example of comparison)] as follows. As for a transparent electric conduction cascade screen, it comes to carry out the laminating of the ITO film of 40nm of thickness, a 10nm PdAg alloy film, a 85nm ITO film, a 10nm PdAg alloy film, and the 40nm ITO film one by one. The target and sputtering power flux density which were used, and atmosphere are the same as Example 8. In addition, at the time of membrane formation, substrate heating was not performed but performed 250 degrees C and heat-treatment for 20 minutes after membrane formation.

[0052] The sheet resistance of the obtained transparent electric conduction cascade screen and a visible light transmittance are shown in Table 1.

Moreover, when the same moisture-proof test as Example 1 was carried out, many white faults with a diameter of 1mm or more occurred, and moisture resistance was poor.

[0053] [Patterning nature] It investigated further also about the patterning nature of the transparent electric conduction cascade screen of Examples 1-9. After forming a desired resist pattern by the photolithography method on a transparent electric conduction cascade screen, it \*\*\*\*\*ed using A hydrochloric-acid solution of various concentration, and the detailed electrode pattern with a line width of face [ of 130 micrometers ] and a space width of face of 20 micrometers was formed.

[0054] In drawing 4 , the portion of a thick stripe is a portion (namely, portion used as a transparent electrode) of the transparent electric conduction cascade screen which remained without \*\*\*\*\*ing, and the portion of a narrow stripe is a portion into which it \*\*\*\*\*ed. The same is said of drawing 5 .

[0055] About the transparent electric conduction cascade screen of Examples 1-7, when hydrochloric-acid solution of a decinormal was used, as shown in drawing 4 , side etching was small and

good electrode patterning also with a sharp pattern edge configuration was obtained. The same result was obtained when the hydrochloric-acid solution of the various concentration of 0.01 to 0.5 convention was used. In the etching reagent of under the centinormal, etching hardly progressed, but side etching advanced with the liquid of 0.5 \*\*\*\*\*.

[0056] The same result was obtained, when it replaced with A hydrochloric-acid solution and B nitric-acid solution, C sulfuric-acid solution, D ferric-chloride solution, or E ferrous chloride content ferric-chloride solution (the mole ratio to the ferric ion of the first iron ion is 0.7) was used by various concentration as an etching reagent. Moreover, among the above-mentioned etching reagents A-E, E liquid had the smallest amount of side etching.

[0057] On the other hand, about the transparent electric conduction cascade screen of Examples 8-9, whether it uses which etching reagent or used by which concentration, side etching of 10 micrometers or more as shown in drawing 5 advanced, and exfoliation of a PdAg film was seen near the pattern edge.

[0058] These results are shown in Table 1. In addition, in Table 1, the A column shows patterning nature and the B column shows moisture resistance. Even if any of etching reagents A-E is used for O in the A column, the thing without an I residue with a sharp A edge configuration

which U side etching is less than 10 micrometers is meant, and x means that all aforementioned A · U are unsatisfying. As for, as for O in the B column, a white fault with a diameter of 0.1mm or more not being observed and O, a white fault's with a diameter of 0.1-'slmm being observed slightly and x mean that many white faults 1mm or more are observed.

[0059] Moreover, about the transparent electric conduction cascade screen of Examples 2, 4, 7, and 9, the detailed data about the amount of side etching at the time of using the above-mentioned etching reagents A-E by the concentration of 0.1 conventions are shown in Table 2.

[0060]

[Table 1]

	透明導電基板の構成	熱処理	抵抗 Ω/□	可視光 透過率%	A	B
例1	基体/GZO/PdAg/GZO	無し	3.6	74.3	○	○
例2	基体/GZO/PdAg/GZO/PdAg/GZO	無し	2.4	73.5	○	○
例3	基体/GZO/PdAg/GZO	有り	3.0	75.4	○	○
例4	基体/GZO/PdAg/GZO/PdAg/GZO	有り	1.9	75.6	○	○
例5	基体/GZO/Ag /Pd /GZO	有り	2.9	75.0	○	○
例6	基体/GZO/Ag /GZO	有り	2.8	77.6	○	○
例7	基体/GZO/AuAg/GZO	有り	3.1	75.0	○	○
例8	基体/ITO/PdAg/ITO	有り	3.6	77.1	×	×
例9	基体/ITO/PdAg/ITO/PdAg/ITO	有り	2.5	76.0	×	×

[0061]

[Table 2]

	エッチング液	サンプル数	サイドエッチング量
例2	A)	5	3~5 $\mu\text{m}$
	B)	5	2~5 $\mu\text{m}$
	C)	5	3~6 $\mu\text{m}$
	D)	5	1. 5~2 $\mu\text{m}$
	E)	10	1~1. 5 $\mu\text{m}$
例4	A)	10	3~5 $\mu\text{m}$
	B)	10	2~5 $\mu\text{m}$
	C)	5	3~6 $\mu\text{m}$
	D)	10	1. 5~2 $\mu\text{m}$
	E)	10	1~1. 5 $\mu\text{m}$
例7	A)	5	3~5 $\mu\text{m}$
	B)	5	2~5 $\mu\text{m}$
	C)	5	3~6 $\mu\text{m}$
	D)	5	1. 5~2 $\mu\text{m}$
	E)	10	1~1. 5 $\mu\text{m}$
例9	A)	10	10 $\mu\text{m}$ 以上
	B)	5	10 $\mu\text{m}$ 以上
	C)	5	10 $\mu\text{m}$ 以上
	D)	10	10 $\mu\text{m}$ 以上
	E)	10	10 $\mu\text{m}$ 以上

[0062]

[Effect of the Invention] According to this invention, the transparent electric conduction substrate for LCD by which the transparent electric conduction cascade screen was formed on plastics with low (100 degrees C or less) membrane formation temperature and the substrate with a light filter for colors LCD (250 degrees C or less) can be offered not to mention a glass top.

[0063] And the sum total thickness of a transparent electric conduction cascade

screen is 300nm or less, and is the low specific resistance below the sheet resistance of 3ohms / \*\*, and is excellent in endurance, and excellent also in the detailed electrode processability ability by acid solution.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section of an example of the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of this invention.

[Drawing 2] The cross section of other examples of the transparent electric conduction substrate for liquid crystal displays of this invention.

[Drawing 3] The cross section of the substrate for an electrochromatic display display used for this invention.

[Drawing 4] The microphotography in which the patterning state about the transparent electric conduction cascade screen of Examples 1-6 is shown.

[Drawing 5] The microphotography in which the patterning state about the transparent electric conduction cascade screen of Examples 7-8 is shown.

[Description of Notations]

- 1: Base
- 2: The film which makes ZnO a principal component
- 3: The film which makes Ag a principal component
- 4: The film which makes ZnO a principal

component

5: The film which makes Ag a principal component

6: The film which makes ZnO a principal component

7: Light-filter layer

8: Resin protective layer

9: Non-in-a-plane mesenteriolum layers, such as a silica

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-236811

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 2 F 1/1343

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 2 F 1/1343

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-317135

(22) 出願日 平成8年(1996)11月13日

(31) 優先権主張番号 特願平7-351929

(32) 優先日 平7(1995)12月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 宮崎 正美

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 佐藤 一夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 高木 悟

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

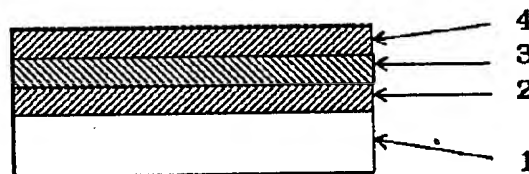
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ディスプレイ用透明導電基板および透明電極形成方法

(57) 【要約】

【課題】 低比抵抗で、耐久性に優れ、微細電極加工性能に優れた液晶ディスプレイ用透明導電基板と該基板の透明電極形成方法の提供。

【解決手段】 基体1上に、基体側から、第1層目にZnOを主成分とする膜2、第2層目にAgを主成分とする膜3、第3層目にZnOを主成分とする膜4、のごとく交互に順に(2n+1) (ただしn≧1)層まで積層された液晶ディスプレイ用透明導電基板とその透明電極形成方法。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に透明導電積層膜が形成された液晶ディスプレイ用透明導電基板において、透明導電積層膜は、基体側から、第1層目にZnOを主成分とする膜、第2層目にAgを主成分とする膜、第3層目にZnOを主成分とする膜、のごとく交互に順に $(2n+1)$ （ただし $n \geq 1$ ）層まで積層された積層膜であることを特徴とする液晶ディスプレイ用透明導電基板。

【請求項2】ZnOを主成分とする膜が、Gaを含有するZnO膜である請求項1の液晶ディスプレイ用透明導電基板。

【請求項3】Gaを含有するZnO膜中のGaの含有割合が、ZnとGaとの総和に対して1～15原子%である請求項2の液晶ディスプレイ用透明導電基板。

【請求項4】Agを主成分とする膜が、Pdおよび/またはAuを含有する請求項1、2または3の液晶ディスプレイ用透明導電基板。

【請求項5】Agを主成分とする膜中のPdおよび/またはAuの含有割合が、Agとの総和に対して0.1～5.0原子%である請求項4の液晶ディスプレイ用透明導電基板。

【請求項6】透明導電積層膜におけるZnOを主成分とする膜とAgを主成分とする膜との界面の少なくとも1つの界面には、厚さ0.1～1nmのPd層および/またはAu層が介在する請求項1、2、3、4または5の液晶ディスプレイ用透明導電基板。

【請求項7】請求項1、2、3、4、5または6の液晶ディスプレイ用透明導電基板の透明電極形成方法において、透明導電積層膜を0.01～0.5規定の酸性水溶液を用いて、エッチングし、パターンニングすることを中心とする液晶ディスプレイ用透明導電基板の透明電極形成方法。

【請求項8】酸性水溶液として、塩化第二鉄を主成分とする酸性水溶液を用いる請求項7の液晶ディスプレイ用透明導電基板の透明電極形成方法。

【請求項9】塩化第二鉄を主成分とする酸性水溶液として、第一鉄イオンを含有する酸性水溶液を用いる請求項8の液晶ディスプレイ用透明導電基板の透明電極形成方法。

【請求項10】第一鉄イオンの第二鉄イオンに対するモル比が、0.1～2である酸性水溶液を用いる請求項9の液晶ディスプレイ用透明導電基板の透明電極形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶ディスプレイ（以下LCDという）用透明導電基板および該基板の透明電極形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、LCD用電極としてITO膜が広

く用いられている。特に、STN型のカラーLCDにおいては、その高精細化、大画面化に伴い、液晶駆動用透明電極の線幅もより細く、また長い形状のものが必要となってきた。

【0003】このため、シート抵抗 $3\Omega/\square$ 以下のきわめて低抵抗の透明導電膜が必要とされる。このシート抵抗を達成するためには、透明導電膜の厚膜化（300nm以上）または低比抵抗化（ $100\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下）を必要とする。

【0004】しかし、厚膜化は、1)透明導電膜の成膜コストが増加すること、2)電極パターンニングの困難さが増加すること、3)透明導電膜の有無による段差が大きくなり、液晶の配向制御が困難になるなどの問題が生じるため、限界がある。

【0005】一方、ITO膜自体を低比抵抗化する方法も検討されているが、 $100\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗ITO膜を安定して生産する方法はまだ確立されていない。

【0006】他方、 $100\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗透明導電膜を容易に得る方法としては、Ag層をITO層で挟んだITO/Ag/ITOという構成が知られている。しかし、この構成も低比抵抗ではあるが、室内放置により膜剥離と思われる白色欠点を生じてしまうほど耐久性が不十分であること、酸性水溶液を用いたエッチングによる電極加工の際にも、サイドエッチングが進行し、パターンエッジ部に剥離が見られるなどその加工性は不十分である。

【0007】このため、ITO/Ag/ITO構成の基板は低抵抗が容易に得られる利点を有しながら、LCD用透明導電基板としてはこれまで実用化されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低比抵抗で、耐久性に優れ、微細電極加工性能に優れたLCD用透明導電基板と該基板の透明電極形成方法の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に透明導電積層膜が形成された液晶ディスプレイ用透明導電基板において、透明導電積層膜は、基体側から、第1層目にZnOを主成分とする膜、第2層目にAgを主成分とする膜、第3層目にZnOを主成分とする膜、のごとく交互に順に $(2n+1)$ （ただし $n \geq 1$ ）層まで積層された積層膜であることを特徴とするLCD用透明導電基板を提供する。

【0010】透明導電積層膜は、ZnOを主成分とする膜とAgを主成分とする膜とが交互に順に積層され、合計で3層、5層、7層などの奇数層となり、基体から最も外側がZnOを主成分とする膜となる。

【0011】

【発明の実施の形態】図1に本発明の3層系透明導電基

板の代表例の断面図を、図2に本発明の5層系透明導電基板の代表例の断面図を示す。1は基体、2、4、6はZnOを主成分とする膜、3、5はAgを主成分とする膜を示す。

【0012】図3には、図1、2の基体1に相当するもので、カラーLCD用の基板を示す。7は、カラー画素となるカラーフィルタ層、8は透明樹脂保護層、9は無機中間膜層である。この無機中間膜層9の上に、ZnOを主成分とする膜とAgを主成分とする膜とが交互に順に積層され、透明導電積層膜が形成される。

【0013】本発明における基体1としては、ガラス板、樹脂製のフィルムや板も使用できる他、該基体上にカラー画素となるカラーフィルタ層7を形成した基体、さらに、該カラーフィルタ層上に、カラーフィルタ層を保護、平滑化するための透明樹脂層8やこれら樹脂層と透明導電膜との密着性を高めるためのシリカ、 $\text{SiN}_x$ などの無機中間膜層9を順次積層した基体を用いてもよい。

【0014】ZnOを主成分とする膜としては、Gaを含有するZnO膜（以下、GZO膜という）が好ましい。その理由は、絶縁物であるZnOにAlなどの3価のドーパントを添加すると導電性を示すが、Gaを添加したものが最良の導電性と可視光透過率を示すからである。また、成膜法として、量産性の高い直流スパッタリングを想定した場合、Zn金属もターゲットとして使用できるが、成膜条件のマージンが狭い難点がある一方で、Gaを添加することでZnOターゲットからの直流スパッタリングが可能となり、その成膜条件のマージンも非常に広がるからである。

【0015】特に、GZO膜におけるGaの含有割合は、ZnとGaとの総和に対してGaが1～15原子%であることが好ましい。1%未満では成膜速度が遅くなり、ドーパ量が15%超では可視光透過率が低くなるので好ましくない。また、GZO膜の膜厚は、色調および可視光透過率の観点から、10～200nmが好ましい。

【0016】Agを主成分とする膜としては、Pdを含有するAg膜（以下、Ag-Pd膜という）またはAuを含有するAg膜（以下、Ag-Au膜という）が好ましい。PdまたはAuの添加によって、Agの凝集現象を防止し、耐久性の高いAg膜が得られる。PdおよびAuを含有するAg膜も好ましく用いうる。

【0017】この場合、Ag-Pd膜は、(1)合金膜（以下、PdAg合金膜という）のようにAg中にPdが均一に存在している膜でも、(2)Pdが局所的に存在している膜でも、(3)傾斜材料膜のようにPd濃度が連続的に変化している膜でもよい。

【0018】Ag-Au膜の場合も同様で、(1)合金膜（以下、AuAg合金膜という）のようにAg中にAuが均一に存在している膜でも、(2)Auが局所的に

存在している膜でも、(3)傾斜材料膜のようにAu濃度が連続的に変化している膜でもよい。

【0019】いずれの場合でも、Ag-Pd膜、Ag-Au膜の膜厚は3～20nmが好ましい。3nm未満ではシート抵抗が高くなり、20nm超では可視光透過率の低下をもたらすので好ましくない。

【0020】前述したPdAg合金膜(1)中のPdの含有割合は、AgとPdとの総和に対してPdが0.1～5.0原子%が好ましい。0.1原子%未満では耐久性が不充分となり、5.0原子%超過では可視光透過率の低下および高比抵抗化をもたらすために好ましくない。AuAg合金膜中のAuの含有割合についても同様である。

【0021】Pdが局所的に存在している膜(2)の例としては、透明導電積層膜におけるZnOを主成分とする膜とAgを主成分とする膜との界面の少なくとも1つの界面に、厚さ0.1～1nmのPd層を介在させることが挙げられる。

【0022】0.1～1nmのPd層が介在することで、前記のPdを添加する効果と同様の効果が得られる。Pd層の厚さが0.1nm未満では耐久性が不充分となり、1nm超では可視光透過率が低下するために好ましくない。なおこの場合、Agを主成分とする膜とPd層との合計膜厚を3～20nmとすることが好ましい。

【0023】具体的な積層構成としては、a)基体/GZO膜/Ag/Pd/GZO膜、b)基体/GZO膜/Pd/Ag/GZO膜、c)基体/GZO膜/Pd/Ag/Pd/GZO膜などが挙げられる。Auが局所的に存在している膜についても同様である。

【0024】傾斜材料膜(3)としては、表面にPdリッチ層を含むAg-Pd膜が挙げられる。Pdリッチ層としては、AgとPdとの総和に対してPdが50原子%以上であるような層が挙げられる。Pdリッチ層の厚さは、0.1nmでは耐久性が不充分となり、3nm超では可視光透過率が低下する傾向にあることから0.1～3nmの厚さが適当である。Auリッチ層を含むAg-Au膜についても同様である。

【0025】本発明における透明導電積層膜を構成するそれぞれの層の厚さを前述の範囲内で選択することによって、光学的干渉効果による透過率、色調の調整やシート抵抗値の調整ができる。

【0026】また、本発明における透明導電積層膜は、低シート抵抗、高可視光透過率、高耐久性を示すが、さらに特性を向上させるために、成膜後100～300℃の加熱処理を施してもよい。

【0027】本発明は、また、前記透明導電積層膜を有する液晶ディスプレイ用透明導電基板の透明電極形成方法において、透明導電積層膜を0.01～0.5規定の酸性水溶液を用いて、エッチングし、パターニングする

ことを特徴とするLCD用透明導電基板の透明電極形成方法を提供する。

【0028】パターンニングに際しては、透明導電積層膜上にフォトリソグラフィ法により所望のレジストパターンを形成した後、0.01~0.5規定の酸性水溶液を用いて、エッチング、パターンニングを行う。

【0029】このとき、0.01規定未満の酸性水溶液では、エッチングがほとんど進まず、0.5規定超の酸性水溶液では、サイドエッチングが進行してしまう。特に、他の酸性水溶液に比較し、速いエッチング速度とサイドエッチングが小さいという理由から、該エッチング液として、塩化第二鉄( $\text{FeCl}_3$ )を主成分とする酸性水溶液を用いるのが好ましい。

【0030】 $\text{FeCl}_3$ を主成分とする酸性水溶液としては、第一鉄イオンを含有する酸性水溶液であることが好ましい。例えば $\text{FeCl}_2$ の添加で第一鉄イオンを含有させることができる。 $\text{FeCl}_2$ を添加してエッチング液の酸化還元電位をコントロールすることによって、エッチング終点時間のマージンが広がり、電極幅を精度良く形成できる。

【0031】第一鉄イオンの第二鉄イオンに対するモル比は、0.1~2であることが好ましい。0.1未満では前記効果が得られず、2超ではエッチング進行が阻害され、設計寸法通りの電極が得られない。

【0032】

【作用】本発明は、従来のITO膜が150℃以下の低温成膜条件下において非結晶構造をとるのに対し、ZnO膜は結晶化しやすく、前述のAg層の下地膜となったとき、Ag層の結晶化を促し、Agの凝集現象を防止するだけでなく、ZnO膜とAg膜界面の付着力が向上し、その結果、耐湿性と酸性水溶液によるパターンニング特性が著しく向上するという作用を有する。

【0033】

【実施例】

【例1】ソーダライムガラス板上に、カラーフィルタ層7、およびカラーフィルタの平滑化のためのアクリル系樹脂層保護層8とをあらかじめ形成し、さらに、その上に、高周波スパッタリング法によりシリカ膜を10nm形成した基板1を準備した。

【0034】次に、直流スパッタリング法により、Arガス、3mTorrの雰囲気下で、膜厚16nmのGZO膜、11nmのPdAg合金膜、38nmのGZO膜を順次積層し、透明導電積層膜を形成した。

【0035】このとき、GZO膜の形成には、ZnとGaとの総和に対してGaを5原子%含むZnO焼結体ターゲットを用い、PdAg合金膜の形成には、AgとPdとの総和に対してPdを1原子%含むPdAg合金ターゲットを使用した。また、GZO膜成膜時のスパッタリング電力密度は、5.7W/cm<sup>2</sup>、PdAg膜は0.57W/cm<sup>2</sup>とした。なお、成膜時に基板加熱は

行わなかった。

【0036】得られた透明導電積層膜のシート抵抗値、可視光透過率を表1に示す。また、40℃、相対湿度90%の雰囲気中に1週間放置する耐湿テストを実施したところ、直径0.5mm以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。

【0037】【例2】例1の透明導電積層膜を次のように変更した以外は例1と同様に行った。透明導電積層膜は、膜厚40nmのGZO膜、10nmのPdAg合金膜、85nmのGZO膜、10nmのPdAg合金膜、40nmのGZO膜が順次積層されてなる。用いた、ターゲット、スパッタリング電力密度、雰囲気も例1と同じである。なお、成膜時に基板加熱は行わなかった。

【0038】得られた透明導電積層膜のシート抵抗値、可視光透過率を表1に示す。また、例1と同様な耐湿テストを実施したところ、直径0.5mm以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。

【0039】【例3】例1の透明導電積層膜を次のように変更した以外は例1と同様に行った。透明導電積層膜は、膜厚16nmのGZO膜、11nmのPdAg合金膜、38nmのGZO膜が順次積層されてなる。用いた、ターゲット、スパッタリング電力密度、雰囲気も例1と同じである。なお、成膜時に基板加熱は行わず、成膜後に、250℃、20分の加熱処理を行った。

【0040】得られた透明導電積層膜のシート抵抗値、可視光透過率を表1に示す。また、例1と同様な耐湿テストを実施したところ、直径0.1mm以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。

【0041】【例4】例1の透明導電積層膜を次のように変更した以外は例1と同様に行った。透明導電積層膜は、膜厚40nmのGZO膜、10nmのPdAg合金膜、85nmのGZO膜、10nmのPdAg合金膜、40nmのGZO膜が順次積層されてなる。用いた、ターゲット、スパッタリング電力密度、雰囲気も例1と同じである。なお、成膜時に基板加熱は行わず、成膜後に、250℃、20分の加熱処理を行った。

【0042】得られた透明導電積層膜のシート抵抗値、可視光透過率を表1に示す。また、例1と同様な耐湿テストを実施したところ、直径0.1mm以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。

【0043】【例5】例1の透明導電積層膜を次のように変更した以外は例1と同様に行った。透明導電積層膜は、膜厚16nmのGZO膜、11nmのAg膜、0.3nmのPd膜、38nmのGZO膜が順次積層されてなる。GZO膜については例1と同じターゲット、スパッタリング電力密度を用いた。Ag膜とPd膜の形成には、それぞれAgターゲットとPdターゲットを使用し、スパッタリング電力密度は、Ag膜は0.57W/cm<sup>2</sup>、Pd膜は0.28W/cm<sup>2</sup>とした。雰囲気は例1と同じである。なお、成膜時に基板加熱は行わず、

成膜後に、250℃、20分の加熱処理を行った。

【0044】得られた透明導電積層膜のシート抵抗値、可視光透過率を表1に示す。また、例1と同様な耐湿テストを実施したところ、直径0.1mm以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。

【0045】【例6】例1の透明導電積層膜を次のように変更した以外は例1と同様に行った。透明導電積層膜は、膜厚16nmのGZO膜、11nmのAg膜、38nmのGZO膜が順次積層されてなる。GZO膜については例1と同じターゲット、スパッタリング電力密度を用い、Ag膜については、例5と同じターゲット、スパッタリング電力密度を用いた。雰囲気は例1と同じである。なお、成膜時に基板加熱は行わず、成膜後に、250℃、20分の加熱処理を行った。

【0046】得られた透明導電積層膜のシート抵抗値、可視光透過率を表1に示す。また、例1と同様な耐湿テストを実施したところ、一部に、直径0.5mm程度の白色欠点が見られたものの、耐湿性はおおむね良好であった。

【0047】【例7】例1の透明導電積層膜を次のように変更した以外は例1と同様に行った。透明導電積層膜は、膜厚16nmのGZO膜、11nmのAuAg合金膜、38nmのGZO膜が順次積層されてなる。GZO膜については例1と同じターゲット、スパッタリング電力密度を用い、AuAg合金膜の形成には、AgとAuの総和に対してAuを1原子%含むAuAg合金ターゲットを使用し、スパッタリング電力密度は0.57W/cm<sup>2</sup>とした。雰囲気は例1と同じである。なお、成膜時に基板加熱は行わず、成膜後に、250℃、20分の加熱処理を行った。

【0048】得られた透明導電積層膜のシート抵抗値、可視光透過率を表1に示す。また、例1と同様な耐湿テストを実施したところ、直径0.1mm以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。

【0049】【例8（比較例）】例1の透明導電積層膜を次のように変更した以外は例1と同様に行った。透明導電積層膜は、膜厚16nmのITO膜、11nmのPdAg合金膜、38nmのITO膜が順次積層されてなる。ITO膜の形成にはInとSnとの総和に対してSnを10原子%含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用い、スパッタリング電力密度が5.7W/cm<sup>2</sup>で、3%酸素を含んだArガスで、3mTorrの雰囲気下で成膜した。PdAg膜の形成には、例1と同じターゲット、スパッタリング電力密度、雰囲気を用いた。なお、成膜時に基板加熱は行わず、成膜後に、250℃、20分の加熱処理を行った。

【0050】得られた透明導電積層膜のシート抵抗値、可視光透過率を表1に示す。また、例1と同様な耐湿テストを実施したところ、直径1mm以上の白色欠点が多

【0051】【例9（比較例）】例8の透明導電積層膜を次のように変更した以外は例8と同様に行った。透明導電積層膜は、膜厚40nmのITO膜、10nmのPdAg合金膜、85nmのITO膜、10nmのPdAg合金膜、40nmのITO膜が順次積層されてなる。用いた、ターゲット、スパッタリング電力密度、雰囲気も例8と同じである。なお、成膜時に基板加熱は行わず、成膜後に、250℃、20分の加熱処理を行った。

【0052】得られた透明導電積層膜のシート抵抗値、可視光透過率を表1に示す。また、例1と同様な耐湿テストを実施したところ、直径1mm以上の白色欠点が多

数発生し、耐湿性不良であった。

【0053】【パターンニング性】さらに、例1～9の透明導電積層膜のパターンニング性についても調査した。透明導電積層膜上にフォトリソグラフィ法により所望のレジストパターンを形成した後、各種濃度のA) 塩酸水溶液を用いてエッチングし、ライン幅130μm、スペース幅20μmの微細電極パターンを形成した。

【0054】図4において、太いストライプの部分がエッチングされずに残った透明導電積層膜の部分（すなわち、透明電極となる部分）であり、細いストライプの部分がエッチングされた部分である。図5も同様である。

【0055】例1～7の透明導電積層膜については、0.1規定の塩酸水溶液を用いた場合に、図4に示すように、サイドエッチングが小さく、パターンエッジ形状もシャープな良好な電極パターンニングが得られた。0.01～0.5規定の各種濃度の塩酸水溶液を用いた場合にも同様の結果が得られた。0.01規定未満のエッチング液では、エッチングがほとんど進まず、0.5規定超の液では、サイドエッチングが進行した。

【0056】エッチング液として、A) 塩酸水溶液に代えて、B) 硝酸水溶液、C) 硫酸水溶液、D) 塩化第二鉄水溶液またはE) 塩化第一鉄含有塩化第二鉄水溶液

（第一鉄イオンの第二鉄イオンに対するモル比が0.7）、を各種濃度で用いたところ、同様の結果が得られた。また、前述のエッチング液A)～E)のうちでは、E)液が、サイドエッチング量が最も小さかった。

【0057】一方、例8～9の透明導電積層膜については、いずれのエッチング液を用いても、また、いずれの濃度で用いても、図5に示すような10μm以上のサイドエッチングが進行し、パターンエッジ付近では、PdAg膜の剥離が見られた。

【0058】これらの結果を表1に示す。なお、表1においてA欄はパターンニング性を、B欄は耐湿性を示す。A欄における◎は、エッチング液A)～E)のどれを用いても、ア)エッジ形状がシャープである、イ)残渣がない、ウ)サイドエッチングが10μm未満である、ことを意味し、×は、前記ア)～ウ)のすべては満足できないことを意味する。B欄における◎は、直径0.1mm以上の白色欠点が観察されないこと、○は、直径0.



1～1mmの白色欠点がわずかに観察されること、×は、1mm以上の白色欠点が多数観察されることを意味する。

【0059】また、例2、4、7および9の透明導電積層膜については、前述のエッチング液A)～E)を0。\*

\*1規定の濃度で用いた場合のサイドエッチング量に関する詳細データを表2に示す。

【0060】

【表1】

	透明導電基板の構成	熱処理	抵抗 $\Omega/\square$	可視光 透過率%	A	B
例1	基体/GZO/PdAg/GZO	無し	3.6	74.3	◎	◎
例2	基体/GZO/PdAg/GZO/PdAg/GZO	無し	2.4	73.5	◎	◎
例3	基体/GZO/PdAg/GZO	有り	3.0	75.4	◎	◎
例4	基体/GZO/PdAg/GZO/PdAg/GZO	有り	1.9	75.6	◎	◎
例5	基体/GZO/Ag/Pd/GZO	有り	2.9	75.0	◎	◎
例6	基体/GZO/Ag/GZO	有り	2.8	77.6	◎	○
例7	基体/GZO/AuAg/GZO	有り	3.1	75.0	◎	◎
例8	基体/ITO/PdAg/ITO	有り	3.6	77.1	×	×
例9	基体/ITO/PdAg/ITO/PdAg/ITO	有り	2.5	76.0	×	×

【0061】

※20※【表2】

	エッチング液	サンプル数	サイドエッチング量
例2	A)	5	3～5 $\mu\text{m}$
	B)	5	2～5 $\mu\text{m}$
	C)	5	3～6 $\mu\text{m}$
	D)	5	1.5～2 $\mu\text{m}$
	E)	10	1～1.5 $\mu\text{m}$
例4	A)	10	3～5 $\mu\text{m}$
	B)	10	2～5 $\mu\text{m}$
	C)	5	3～6 $\mu\text{m}$
	D)	10	1.5～2 $\mu\text{m}$
	E)	10	1～1.5 $\mu\text{m}$
例7	A)	5	3～5 $\mu\text{m}$
	B)	5	2～5 $\mu\text{m}$
	C)	5	3～6 $\mu\text{m}$
	D)	5	1.5～2 $\mu\text{m}$
	E)	10	1～1.5 $\mu\text{m}$
例9	A)	10	10 $\mu\text{m}$ 以上
	B)	5	10 $\mu\text{m}$ 以上
	C)	5	10 $\mu\text{m}$ 以上
	D)	10	10 $\mu\text{m}$ 以上
	E)	10	10 $\mu\text{m}$ 以上

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、ガラス上はもちろんのこと、成膜温度の低い(100℃以下)プラスチック上

や、カラーLCD用のカラーフィルタ付き基板上(250℃以下)に透明導電積層膜が形成されたLCD用透明導電基板を提供できる。

【0063】しかも透明導電積層膜の合計膜厚は300nm以下で、シート抵抗値 $3\Omega/\square$ 以下という低比抵抗であり、また、耐久性に優れ、酸性水溶液による微細電極加工性能にも優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶ディスプレイ用透明導電基板の一例の断面模式図。

【図2】本発明の液晶ディスプレイ用透明導電基板の他の一例の断面模式図。

【図3】本発明に使用されるカラー液晶ディスプレイ用 10 基板の断面模式図。

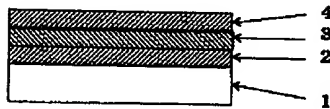
【図4】例1～6の透明導電積層膜についてのパターンニング状態を示す顕微鏡写真。

【図5】例7～8の透明導電積層膜についてのパターンニング状態を示す顕微鏡写真。

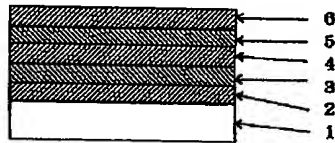
【符号の説明】

- 1：基体
- 2：ZnOを主成分とする膜
- 3：Agを主成分とする膜
- 4：ZnOを主成分とする膜
- 5：Agを主成分とする膜
- 6：ZnOを主成分とする膜
- 7：カラーフィルタ層
- 8：樹脂保護層
- 9：シリカなどの無機中間膜層

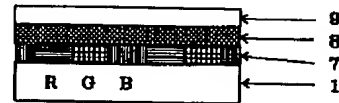
【図1】



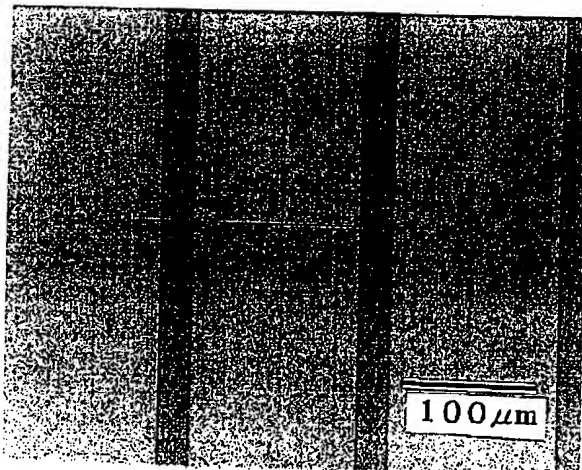
【図2】



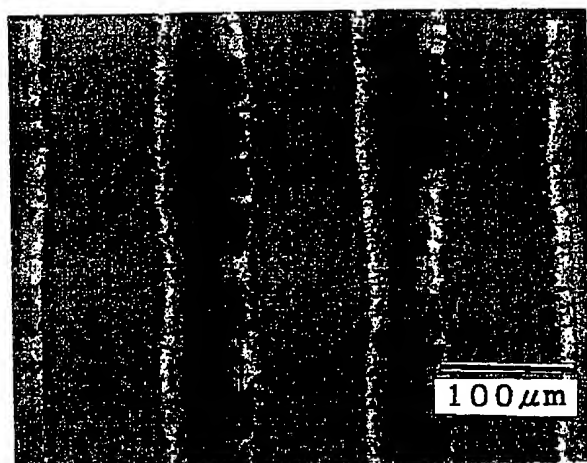
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 河村 有紀  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内